

海藻エキス

堀 貫治

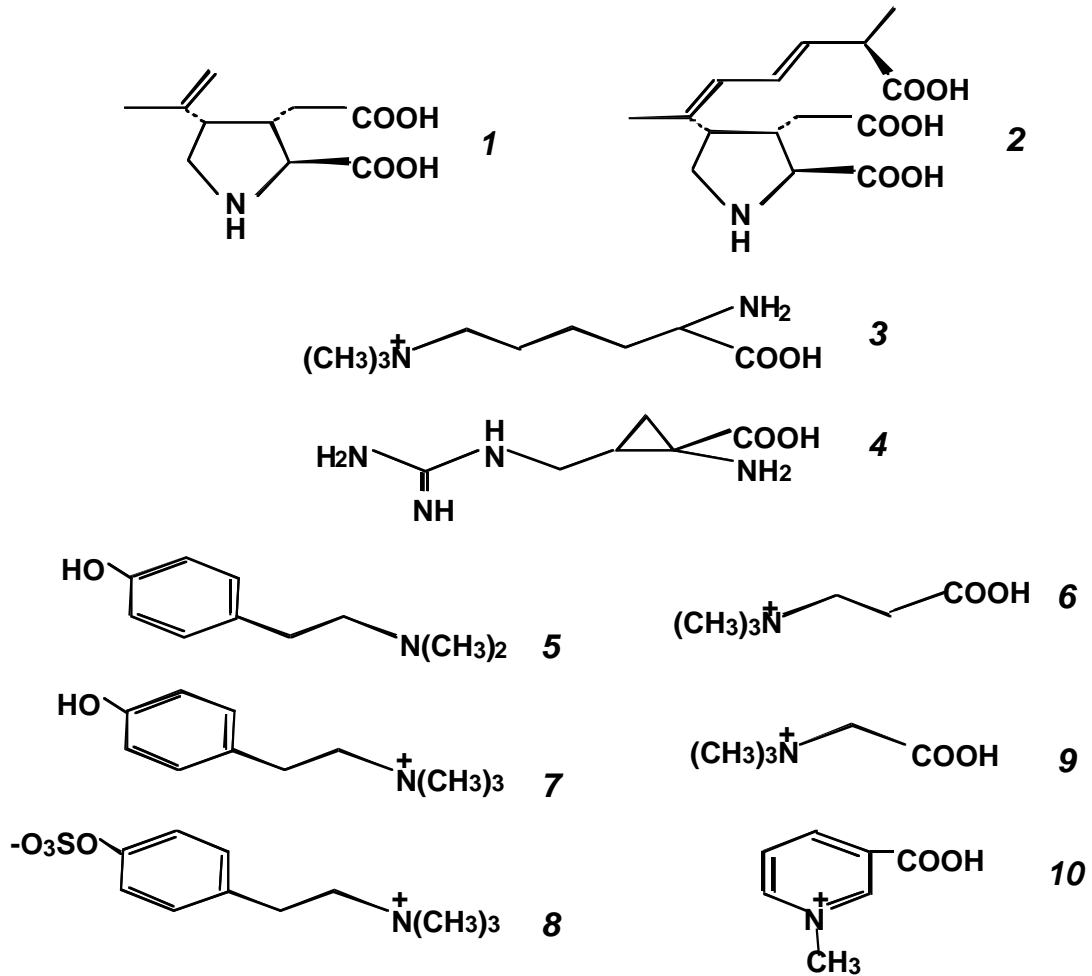
はじめに

“海藻エキス”という言葉は、主に呈味成分などを扱う食品化学分野で用いられてきており、海藻組織を水または含水アルコールで抽出後、非極性有機溶剤で脱脂して得られる水溶性化合物のうちタンパク質や多糖を除いたもの、すなわち水溶性低分子化合物を対象成分としている（伊藤 1983）。最近では、化粧品や健康食品中の機能性素材として海藻エキスが注目されており、この場合には多糖類などの水溶性高分子化合物も含まれるようである。“エキス”の語源はextracts または extractives (抽出液または抽出物)に由来するので、海藻から抽出される可溶性成分すべてを海藻エキス成分とみなすこともできる。この考えに基づくと、海藻エキスの構成成分は水溶性低分子化合物群と水溶性高分子化合物群に 2 大別される。前者には低分子窒素化合物、単糖・オリゴ糖、有機酸、ミネラルなどが、後者には水溶性のタンパク質や多糖が含まれる。

1) 水溶性低分子化合物群

この群の主体をなす低分子窒素化合物には遊離アミノ酸、ペプチド、アミンおよびヌクレオチド類が含まれる。低分子窒素化合物に由来する窒素量は海藻湿重量あたり 40 ~ 300mg の範囲にあり、その 40 ~ 70% は遊離アミノ酸とペプチドに由来する (Ito・Hori 1990, 伊藤・宮澤 1992)。遊離アミノ酸としてはタンパク質構成アミノ酸のすべてが存在し、一般に酸性アミノ酸、アラニンおよびタウリン (アミノスルホン酸) が高含量であるが、その組成比は窒素量と同様に海藻種間あるいは同一種でも生育場所・採集時期により変動がみられる。また、海藻種によっては特定の遊離アミノ酸を多量に蓄積する例も知られている (伊藤・宮澤 1992)。コンブ類に多量に含まれる旨味成分、グルタミン酸ナトリウムで代表されるように、エキス中の遊離アミノ酸やペプチドは

海藻の主たる呈味成分として食品学的に重要であるが、藻体内での生理的意義は十分には解明されていない。他方、天然物化学の見地から種々の特異な構造をもつアミノ酸やペプチドが同定されており、種々のメチオニン誘導体、タウリン誘導体 (アミノスルホン酸類)、プロリン誘導体 (イミノ酸類)、アルギニン誘導体 (ウレイドアミノ酸類、シクロプロパンアミノ酸類) やそれらのペプチド体など、応用面だけでなく生理的役割や代謝経路に興味を持たれているものが多い (芝 1979, 伊藤 1983, 若宮・芝 1987, Ito・Hori 1990, 伊藤・宮澤 1992)。これらの中には、駆虫作用・神経障害作用 (L- α -カイニン酸 **1**、ドウモイ酸 **2**)、血圧降下作用 (ラミニン **3**)、あるいは抗炎症・制ガン・免疫賦活作用 (カルノサジン **4**) を示すものも報告されているが、その多くの生物活性は不明である。なお、海藻エキスの塩酸加水分解前後の遊離アミノ酸量の比較から、エキス中には未同定の多種類のオリゴペプチドの存在が予想されている。アミン類にも特異な構造をもつチラミン誘導体やベタイン類 (第 4 級アンモニウム塩基) が見いだされており、ある特定のアミンを著量に含む海藻種も報告されている (伊藤 1983, 伊藤・宮澤 1992)。これらの中には、抗高脂血作用 (ホルデニン **5**) や血漿ステロール低下作用 (β -アラニンベタイン **6**) を示すものも報告されている。ホルデニン (N-ジメチルチラミン) は海藻から見いだされた最初のアルカロイドで、2 月に採集したオキツノリ科のハリガネからは湿重量 8kg から 3.5 g が単離されている。一方、6 月に採集されたハリガネ中にはホルデニンは検出されず、少量の有毒成分カンディシン (N-トリメチルチラミン **7**) と多量の無毒のカンディシン硫酸 (N-トリメチルチラミン-O-硫酸エステル **8**) の存在が見いだされている。これらは海藻におけるメチル基や硫酸基の代謝経路の観点からも興味をもたれている。ベタイン



類の中には植物の成長促進作用（グリシンベタイン **9** など）や菌類に対する抵抗力促進作用（トリゴネリン**10**）を示すものも見いだされており、前者はサイトカイニンとともに肥料として使用される海藻エキス中の有効成分の一つと考えられている。なお、ヒスタミンがススカケベニ科の紅藻に多量に含まれているとの報告例もある。

ヌクレオチドとしては、遊離のアデニン、グアニン、シトシン、ウラシルおよびイノシンヌクレオチドや糖ヌクレオチドが検出されているが、含量比についての報告例は少ない。それらの90%以上は2'および3'-ヌクレオチドとして存在し、呈味に関連する5'-ヌクレオチドは少ないとされている

（伊藤・宮澤 1992）。その他、紫外外部吸収物質（他項）の多くも低分子窒素化合物に属し、エキス中に存在する。

有機酸としては、解糖系やクエン酸回路に関連する各種有機酸が量の多少はあれ存在するが、その詳細については不明である。特異な現象として、ウルシグサ属の褐藻は液胞中に多量の硫酸イオンを含み、損傷後の藻体に変色する原因ともなっている。この硫酸イオンによる低pHは細胞内のカチオン量との差によって生じるとの報告がある。硫酸イオンを多量に含む機構に興味を持たれる。

単糖・オリゴ糖は遊離糖、糖アルコールもしくは

はグリコシドとして存在する (Ito・Hori 1990, 伊藤・宮澤 1992)。一般に量的には少ないが、乾燥コンブの表面を覆う甘味粉末は糖アルコールの一種、D-マンニトールで、褐藻には比較的多量に存在し、コンブ科やホンダワラ科では乾重量の 20 ~ 30% に達する場合もある。紅藻に特徴的なグリコシドであるフロリドシド (2-グリセロール- α -D-ガラクトピラノシド) やイソフロリドシド (1-グリセロール- α -ガラクトピラノシド) はアマノリ属やウシケノリ属では乾重量の 2 ~ 3% 含まれる。3-フロリドシド- α -D-マンノースや 2-グリセロール- α -D-マンノシドも紅藻に広く分布する。二糖類としてはショ糖が緑藻に、トレハロースが紅藻に検出されている。海藻エキス中のこれら低分子炭水化物は光合成初期同化産物、同化貯蔵物質として存在し、浸透圧調節の役割を担うとされている。なお、海藻の浸透圧調節には前述の高含量アミノ酸やペタインも寄与していると考えられている。

2) 水溶性高分子化合物

海藻のタンパク質含量は海藻種により異なり、乾重量あたり概ね 10 ~ 20% の範囲にあり、40% 前後におよぶササビノリなどは例外である。海藻タンパク質に関する報告例は少なく、これまでにある種の酵素類、色素タンパク質 (フィコエリスリン、フィコシアニン)、レクチン (糖結合性タンパク質) などが生物学的あるいは応用学的見地から調べられている。レクチンはウイルスからヒトに至る広範囲の生物グループに存在することが知られているが、海藻中にも広く分布しており、これまでに 30 数種の海藻 (緑藻、紅藻) から単離されている (堀 1994, 1996)。海藻レクチンの多くは低分子量の単量体タンパク質で、金属イオン非依存性で強耐熱性の細胞凝集活性を有し、単糖に結合せず複合糖質の糖鎖とのみ結合する特徴を持つ。N 末端アミノ酸配列は少なくとも属内で保存されているが、一部のものを除き他生物グループのものとは異なり、新しいタイプのレクチン群と考えられている (堀 1994, 1996)。海藻レクチンは特定の糖鎖構造ときわめて選択的に結合することから、糖鎖センサーとし

での利用が有望視されている。これらの中には、腫瘍細胞を含む種々細胞の凝集作用の他に、リンパ球分裂促進、腫瘍細胞増殖抑制、ヒアルロン酸合成促進、殺微細藻などの生物活性をもつものが見いだされている。ミリン科紅藻には高マンノース型糖鎖に選択的に結合するレクチンが多量に存在するが、これらは淡水産藍藻 *Oscillatoria agardhii* やグラム陰性細菌 *Myxococcus xanthus* の原核生物由来のレクチンときわめて高いアミノ酸配列共通性を有していることが明らかにされている (佐藤ら, 2001)。この下等生物における新規レクチンファミリーの存在はレクチンタンパク質の生理機能や分子進化を解明する上でも興味をもたれている。

糖質は海藻の一般組成の中でもっとも含量が高く、乾重量あたり約 40 ~ 70% にも相当し、その主体は多糖類である。海藻多糖は細胞壁構成多糖、細胞間充填多糖、細胞内貯蔵多糖に分別されており、水溶性多糖は主に後者 2 群に由来する (野田 1992)。このうち細胞間充填多糖は含量も高く、褐藻のアルギン酸やフコイダン、紅藻のアガロース (寒天) やカラジナンは貴重な食品素材および生化学素材として食品・化学産業分野で利用されている他、種々の機能性ファインケミカルとしての開発研究が現在盛んに行われている。最近では、海藻多糖あるいはその部分加水分解物 (オリゴ糖) の腫瘍、免疫および血液凝固系に対する作用など、生体調節機能との関連が注目されており、その中にはカラジナンの抗エイズウイルス (HIV) 活性やアガロオリゴ糖 (アガロースの希酸分解物) の抗炎症・抗腫瘍活性などがある。海藻多糖の分子構造研究は、これら生物活性との関連性から興味を持たれる。

食生活の変化や高齢化社会の到来に伴い、生活習慣病対策や医療費対策は今日の緊急課題となっている。これに関連して、予防医学の見地から医食同源の考えに立った食の重要性が再認識されてきており、海藻エキスはその点からも貴重なターゲットと考えられている。このように、海藻エキス成分は種々の応用性を有しているだけでなく、藻体内で重要な生理的役割を担っていると考えられることから、生物学ならびに応用学の

両面から興味深い研究対象となっている。

文献

- 芝 哲夫 1979. アミノ酸とペプチド, P. 246-263, 日本化学界 (編) 化学総説 No. 25, 海洋天然物化学, 学会出版センター, 東京.
- 伊藤 啓二 1983. 低分子窒素化合物, p. 61-67, 日本水産学会 (編) 水産学シリーズ 45, 海藻の生化学と利用, 恒星社厚生閣, 東京.
- 若宮健昭・芝 哲夫 1987. 海藻中のアミノ酸およびペプチド, p. 121-132, 北川 勲 (編) 化学増刊 111, 海洋天然物化学, 化学同人, 京都.
- Ito, K. and Hori, K. 1989. Seaweed: Chemical composition and potential food uses. *Food Rev. Int.* 5: 101-144.
- 伊藤啓二・宮澤啓輔. 1992. エキス成分, P. 328-353, 鴻巣章二・橋本周久 (編) 新水産学全集 24, 水産利用化学, 第IV章 海藻の化学, 恒星社厚生閣, 東京.
- 堀 貫治. 1994. 海藻のレクチン-新しいレクチンカテゴリー-, 化学と生物, 32: 586-594.
- 堀 貫治. 1996. 海藻から抽出されるレクチン-細胞を見分ける不思議なタンパク質-, P. 185-205, 水産学叢書 2, 21世紀の海藻資源, 緑書房, 東京.
- Sato, Y. Murakami, M. Miyazawa, K. and Hori, K. 2000. Purification and characterization of a new lectin from a freshwater cyanobacterium, *Oscillatoria agardhii*. *Comp. Biochem. Physiol.* 125B: 169-177.
- 野田宏行. 1992. 多糖類, P. 293-311, 鴻巣章二・橋本周久 (編) 新水産学全集 24, 水産利用化学, 第IV章 海藻の化学, 恒星社厚生閣, 東京. (広島大学大学院生物圏科学研究科)